

19



Bureau voor de  
Industriële Eigendom  
Nederland

11 1002008

12 C OCTROOI<sup>20</sup>

21 Aanvraag om octrooi: 1002008

22 Ingediend: 02.01.96

51 Int.Cl.<sup>6</sup>  
C08J3/24, C08G63/91, C08K5/15,  
C08K5/3492, C09D5/03, C07D405/14,  
C08G63/20

41 Ingeschreven:  
03.07.97

47 Dagtekening:  
03.07.97

45 Uitgegeven:  
01.09.97 i.E. 97/09

73 Octrooihouder(s):  
Akzo Nobel N.V. te Arnhem.

72 Uitvinder(s):  
Martinus Adrianus Anthonius Maria Koenraad  
te Duiven  
Arie Noomen te Voorhout  
Kelmpe Jan van den Berg te Duiven  
Hulig Klinkenberg te Katwijk aan Zee

74 Gemachtigde:  
Drs. P.C. Schalkwijk c.s. te 6800 SB Arnhem.

54 Thermohardende poedercoatingsamenstelling.

57 Voorgesteld wordt een thermohardende poedercoatingsamenstelling omvattend een mengsel van met elkaar reactieve deeltjes en een katalysator, waarbij een deel van de reactieve deeltjes een polymeer met met epoxy ester- en/of ethervormende groepen omvat en een ander deel een 2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl-, hierna cyclocarbonaat-, en eventueel epoxygroepen bevattend verknopingsmiddel met een functionaliteit groter dan 1. De als ringopener voor de cyclocarbonaatgroepen gebruikte katalysator is aanwezig in een hoeveelheid van 0,01 tot 10, bij voorkeur van 0,1 tot 5 gewichtsdelen op 100 gewichtsdelen van het mengsel van met elkaar reactieve deeltjes. De aanwezige hoeveelheid epoxy zuurstof in het verknopingsmiddel na deblokke-ring van CO<sub>2</sub> bedraagt bij voorkeur ten minste 0,4 gew. %. Het reactieve polymeer is bij voorkeur een poly-meer met met epoxy reactieve groepen zoals carboxyl, anhydride en/of hydroxyl, waarbij de voorkeur uitgaat naar polyesters, polyacrylaten en/of polyurethanen.

NL C 1002008

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekeningen.

## Thermohardende poedercoatingsamenstelling

De uitvinding heeft betrekking op een thermohardende poedercoatingsamenstelling omvattend een mengsel van met elkaar reactieve deeltjes en een katalysator.

Thermohardende poedercoatingsamenstellingen die een mengsel van met elkaar reactieve deeltjes omvatten, zijn algemeen bekend. De meeste poedercoatings zijn ten minste voor een deel gebaseerd op de toepassing van een epoxyhars als verknopingsmiddel. Als voorbeeld kan verwezen worden naar US-A-4 147 737. Het daarin beschreven bindmiddel omvat een mengsel bestaande uit 4-25 gew.% van een polyepoxyhars met gemiddeld ten minste twee epoxygroepen per molecuul, en 75-96 gew.% van een vast gemodificeerd polyesterhars met een zuurgetal van 30 tot 100 en een verwekingstemperatuur tussen 60 en 130°C. Als epoxyhars wordt bij voorkeur gebruik gemaakt van trisglycidylisocyanuraat (TGIC). De poedercoating kan verder een katalysator en desgewenst nog een extra verknopingsmiddel bevatten.

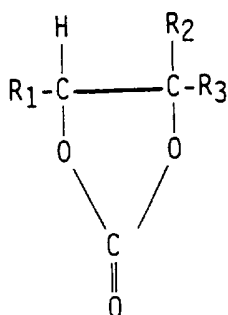
Een bezwaar van de bekende poedercoatings is dat het gebruik van epoxyharsen, waartoe het veel gebruikte triglycidylisocyanuraat (TGIC) behoort, toxicologisch verdacht is. Een verder bezwaar is dat voor toepassing in poedercoatings slechts een klein deel van de commercieel verkrijgbare epoxyverbindingen in aanmerking komt, met name die in een vaste vorm. De meeste epoxyverbindingen zijn daarentegen vloeibaar en resulteren voor de bedoelde toepassing in een onvoldoende poederopslagstabiliteit.

Door de uitvinding wordt thans voorzien in een thermohardende poedercoatingsamenstelling met een verknopingsmiddel dat niet of nagenoeg niet toxisch of mutageen is en verder leidt tot een betere poederopslagstabiliteit.

1002008

De uitvinding bestaat hieruit dat bij een thermohardende poedercoatingsamenstelling van het in de aanhef genoemde bekende type een deel van de reactieve deeltjes een polymeer met met epoxy ester- en/of ethervormende groepen omvat en een ander deel een 2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl-, hierna cyclocarbonaat- en eventueel epoxygroepen bevattend verknopingsmiddel met een functionaliteit groter dan 1.

De structuurformule van de 2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl groep kan worden weergegeven met de volgende formule:



waarin R<sub>1</sub> de betekenis heeft van een waterstofatoom, een lineaire of vertakte, ongesubstitueerde of met een urethaan-, ether- of estergroep gesubstitueerde alifatische, aromatische, aralifatische of cycloalifatische koolwaterstofgroep of heterocyclische groep met 1 tot 25 koolstofatomen, en R<sub>2</sub> en R<sub>3</sub> elk onafhankelijk van elkaar een waterstofatoom of een alkylgroep met 1 tot 4 koolstofatomen voorstellen.

Er zij opgemerkt dat de toepassing van cyclocarbonaatgroepen bevattende verbindingen in thermohardende coatings reeds eerder is voorgesteld in JP-A-04161 424.

In deze octrooipublikatie is uitsluitend sprake van coatings die vanuit een oplosmiddel worden aangebracht. Over de toepassing in poedercoatings wordt in het geheel niet gesproken. Weliswaar zijn

1002008

cyclocarbonaatgroepen bevattende verknopingsmiddelen reeds eerder  
aanbevolen in poedercoatings. Het betreft dan echter steeds in  
combinatie met reactieve polymeren met primaire aminogroepen die met  
cyclocarbonaatgroepen een adduct (urethaan) vormen zonder vorming  
van bijprodukten. Daarentegen gaat de uitharding van de onderhavige  
5 poedercoatingsamenstellingen steeds gepaard met uittreding van CO<sub>2</sub>  
onder vorming van epoxygroepen die vervolgens met de reactieve  
groepen in het polymeer een reactie aangaan onder vorming van ester-  
en/of ethergroepen. Het is dan ook buitengewoon verrassend dat bij  
10 uitharding van de onderhavige poedercoatingsamenstellingen geen of  
nauwelijks problemen optreden door de vorming van CO<sub>2</sub> blaasjes die  
de oorzaak kunnen vormen van een ongelijkmatige coatinglaag.

Voor het bereiken van een bevredigende coatinglaag is het  
noodzakelijk dat in de poedercoatingsamenstellingen volgens de  
15 uitvinding een katalysator is opgenomen. De daarvan op te nemen  
hoeveelheid bedraagt gewoonlijk ten minste 0,01 en ten hoogste 10  
gew.% berekend op het mengsel van met elkaar reactieve deeltjes. Bij  
toepassing van minder dan 0,01 gewichtsdelen katalysator op 100  
20 gewichtsdelen van het mengsel vindt deblokkering bij zodanig hoge  
temperatuur plaats dat de vrijgekomen epoxygroepen vrijwel  
onmiddellijk met de reactieve groepen in het polymeer reageren met  
als mogelijk gevaar dat het gevormde CO<sub>2</sub> slechts voor een deel kan  
ontwijken en de gevormde coating een gerimpeld oppervlak vertoont.  
25 Toepassing van meer dan 10 gewichtsdelen katalysator kan ten koste  
gaan van de opslagstabiliteit van de poedercoating. Verder kan een  
dergelijk grote hoeveelheid katalysator van invloed zijn op de  
uiteindelijke kwaliteit van de coating.

Gebleken is dat de beste resultaten in het algemeen worden verkregen  
wanneer de als ringopener voor de cyclocarbonaatgroep gebruikte  
30 katalysator aanwezig is in een hoeveelheid van 0,1 tot 5 gew. delen  
op 100 gew. delen van het mengsel van met elkaar reactieve deeltjes.

1002008

Voorbeelden van geschikte katalysatoren voor de decarboxyleringsreactie zijn zure katalysatoren zoals fosfonzuur, p-tolueensulfonzuur en dimethylsulfonzuur; en carbonaten zoals calciumcarbonaat en degelijke. De voorkeur gaat evenwel uit naar de toepassing van ammonium- en/of fosfoniumzouten. Als voorbeelden kunnen genoemd worden quaternaire ammoniumzouten zoals tetramethylammoniumbromide, trimethylbenzylammoniumhydroxide, 2-hydroxypyridine, trimethylbenzylammoniummethoxide, fenyltrimethylammoniumchloride, fenyltrimethylammoniumbromide, fenyltrimethylammoniumhydroxide, fenyltrimethylammoniumiodide, fenyltrimethylammoniumtribromide, het natriumzout van fosfocholinechloride, stearylammioniumbromide, tetra-n-amylammioniumjodide, tetra-n-butylammioniumbromide, tetra-n-butylammioniumhydroxide, tetra-n-butylammioniumfosfaat, tetra-n-decylammioniumtrichloride, tetraethylammioniumhydroxide, tetraethylammioniumtetrafluoroboraat, acetylcholinebromide, alkyl-dimethylbenzylammioniumchloride, benzylcholinebromide, benzyl-n-butylammioniumbromide, bis-(tetra-n-butylammionium)dichromaat en trimethylvinylammioniumbromide; fosfoniumzouten, zoals allyl-trifenylfosfoniumchloride, benzyl-trifenylfosfoniumchloride, broom-methyl-trifenylfosfoniumbromide, 2-dimethylaminoethyl-trifenylfosfoniumbromide, ethoxycarbonyl-fosfoniumbromide, n-heptyl-trifenylfosfoniumbromide, methyl-trifenylfosfoniumbromide, tetrakis(hydroxymethyl)fosfoniumsulfaat en tetrafenylfosfoniumbromide.

In de onderhavige poedercoatingsamenstellingen zijn de cyclocarbonaatgroepen steeds aanwezig in de hoedanigheid van met CO<sub>2</sub> geblokkeerde (latente) epoxygroepen. Na uitharding ontstaan dan ook dezelfde eindgroepen als die welke worden verkregen wanneer van uitsluitend epoxygroepen bevattende verknopingsmiddelen zou zijn uitgegaan. De toepassing van epoxygroepen bevattende

1002008

verknopingsmiddelen in poedercoatings is algemeen bekend. De daarmee verkregen coatings bezitten in het algemeen zeer goede eigenschappen. Alhoewel bij de ontleding van de cyclocarbonaatgroepen in de thans voorgestelde coatingsamenstellingen CO<sub>2</sub> vrijkomt, wordt in tegenstelling tot het geval is bij poedercoatings met geblokkeerde isocyanaten als verknopingsmiddel geen bijdrage geleverd aan het VOC (volatile organic compounds).

Verknopingsmiddelen waarvan de functionele groepen vrijwel uitsluitend uit cyclocarbonaatgroepen bestaan, smelten in het algemeen hoger dan verknopingsmiddelen van vergelijkbare samenstelling waarvan de functionele groepen vrijwel uitsluitend worden gevormd door epoxygroepen. Dit opent in een aantal gevallen de mogelijkheid om de fysische eigenschappen zoals het smeltpunt te beïnvloeden door toepassing van een verknopingsmiddel waarin slechts een deel van de epoxygroepen is vervangen door cyclocarbonaatgroepen of omgekeerd. Daarbij kunnen in één verbinding zowel cyclocarbonaat- als epoxygroepen aanwezig zijn. Ter verkrijging van een redelijk smeltpuntverhogend effect dient ten minste 10% van de functionele groepen in het verknopingsmiddel te bestaan uit cyclocarbonaatgroepen. De rest bestaat dan uit ongeblokkeerde epoxygroepen. Het is echter ook mogelijk om een mengsel toe te passen van twee verknopingsmiddelen, waarbij in één verbinding de functionele groepen vrijwel uitsluitend uit cyclocarbonaatgroepen bestaan, terwijl in de andere verbinding de functionele groepen vrijwel uitsluitend uit epoxygroepen bestaan. Het is gebleken dat in het algemeen de beste resultaten worden verkregen wanneer ten minste 50% van de functionele groepen wordt ingenomen door cyclocarbonaatgroepen en de rest door epoxygroepen.

De hoeveelheid verknopingsmiddel berekend op de combinatie van het met epoxygroepen reactieve polymeer en verknopingsmiddel zal in het

1002008

algemeen niet meer bedragen dan 50 gew.%. De minimale daarvan op te nemen hoeveelheid ligt gewoonlijk boven de 5 gew.%. Daarbij gaat de voorkeur uit naar een hoeveelheid die is gelegen tussen 10 en 30 gew.%.

5 De hoeveelheid epoxy zuurstof in het verknopingsmiddel na deblokkering van CO<sub>2</sub> komt gewoonlijk overeen met een hoeveelheid van ten minste 0,4 gew.%, waarbij de voorkeur uitgaat naar een  
10 hoeveelheid epoxy zuurstof van meer dan 1 gew.%. Optimale resultaten worden gewoonlijk verkregen bij toepassing van meer dan 2 gew.% epoxy zuurstof in het verknopingsmiddel. De hoeveelheid epoxy zuurstof zal in het algemeen een hoeveelheid van 20 gew.% niet te boven gaan.

15 De bereiding van cyclocarbonaatgroepen bevattende verknopingsmiddelen is algemeen bekend. Zo is in DE-C-41 29 752 een werkwijze beschreven voor de omzetting van epoxygroepen in een polyepoxide met behulp van een laagmoleculair 2-oxo-1,3-dioxolaan in aanwezigheid van een basische katalysator bij een temperatuur tussen  
20 55 en 170°C en een molaire verhouding van epoxide tot dioxolaan tussen 10:1 en 1:20. Een andere methode zoals beschreven door Rokicki e.m. in J. of Appl. Pol. Sci., 41, 647-659 (1990) gaat uit van de epoxyverbinding die in aanwezigheid van  
25 1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecaan (18-kroon-6-ether) en kaliumjodide met CO<sub>2</sub> bij een druk van ongeveer 30 atmosfeer wordt omgezet in het overeenkomstige cyclocarbonaat.

Tenslotte kan gewezen worden op een werkwijze als beschreven door Kihara e.m. in Macromolecules 25, pp. 4824-4825 (1992), waarin de epoxyverbinding bij atmosferische druk met CO<sub>2</sub> wordt omgezet in  
30 aanwezigheid van natriumjodide en eventueel trifenylfosfine als katalysator. Een andere aantrekkelijke bereidingswijze bestaat hierin dat wordt uitgegaan van een laagmoleculair hydroxyfunctioneel cyclocarbonaat en een ten minste bifunctionele verbinding met met

1002008

hydroxylgroepen reactieve groepen. Diverse ten minste bifunctionele  
 verbindingen komen in aanmerking om met het hydroxyfunctioneel  
 cyclocarbonaat een reactie aan te gaan. Zo kan het  
 hydroxyfunctioneel cyclocarbonaat worden gecondenseerd met een  
 5 dibroomalkaan of dichlooralkaan onder vorming van een  
 dicyclocarbonaat dat direct kan worden ingezet als  
 verknopingsmiddel. Nucleofiele vervanging van een allylhalogenide of  
 vinylbenzylhalogenide door condensatie met een hydroxyfunctioneel  
 cyclocarbonaat levert cyclocarbonaten op met ethylenisch  
 10 onverzadigde groepen. Verdere condensatie van deze twee  
 sleutelverbindingen met een silaan met Si-H bindingen resulteert in  
 silicon bevattende (multifunctionele) cyclocarbonaat monomeren. De  
 voorkeur gaat echter uit naar een poedercoatingsamenstelling waarin  
 een deel van de reactieve deeltjes is verkregen door omzetting van  
 15 een hydroxyfunctioneel cyclocarbonaat met een polyisocyaanaat. Zo kan  
 glycerolcarbonaat worden verkregen door omzetting van glycerol met  
 ethyleencarbonaat zoals beschreven in US-A-2 915 529.

Het molecuulgewicht ( $M_n$ ) van het cyclocarbonaatgroepen bevattend  
 20 verknopingsmiddel is gelegen tussen 200 en 7000 en bij voorkeur  
 tussen 300 en 2000. Laagmoleculaire verknopingsmiddelen worden  
 verkregen door reactie van een hydroxycyclocarbonaat met  
 alifatische, cycloalifatische en/of aromatische di-, tri- of  
 tetraisocyanaten die al dan niet alkenisch onverzadigd kunnen zijn,  
 25 zoals

1,2-propyleendiisocyaanaat, trimethyleendiisocyaanaat,  
 tetramethyleendiisocyaanaat, 2,3-butyleendiisocyaanaat,  
 hexamethyleendiisocyaanaat, octamethyleendiisocyaanaat,  
 2,2,4-trimethylhexamethyleendiisocyaanaat,  
 2,4,4-trimethylhexamethyleendiisocyaanaat,  
 30 dodecamethyleendiisocyaanaat,  $\omega, \omega'$ -dipropyletherdiisocyaanaat,  
 1,3-cyclopentaandiisocyaanaat, 1,2-cyclohexaandiisocyaanaat,  
 1,4-cyclohexaandiisocyaanaat, isophorondiisocyaanaat,

1002008



4-methyl-1,3-diisocyanatocyclohexaan, trans-vinylideendiisocyaanat,  
 dicyclohexylmethaan-4,4'-diisocyaanat,  
 3,3'-dimethyl-dicyclohexyl-methaan-4,4'-diisocyaanat,  
 een toluendiisocyaanat, 1,3-bis(isocyanatomethyl)benzeen,  
 5 een xyleendiisocyaanat,

1,5-dimethyl-2,4-bis(isocyanatomethyl)benzeen,

1,5-dimethyl-2,4-bis(2-isocyanatoethyl)benzeen,

1,3,5-triethyl-2,4-bis(isocyanatomethyl)benzeen,

4,4'-diisocyanatodifenyl, 3,3'-dichloor-4,4'-diisocyanatodifenyl,

3,3'-difenyl-4,4'-diisocyanatodifenyl,

10 3,3'-dimethoxy-4,4'-diisocyanatodifenyl,

4,4'-diisocyanatodifenylmethaan,

3,3'-dimethyl-4,4'-diisocyanatodifenylmethaan, een

15 diisocyanatonaftaleen, het adduct van 2 moleculen van een  
 diisocyaanat, bijvoorbeeld hexamethyleendiisocyaanat of

isophorondiisocyaanat, met een diol zoals ethyleenglycol, het adduct

van 3 moleculen hexamethyleendiisocyaanat en 1 molecuul water

(verkrijgbaar onder het handelsmerk Desmodur N van Bayer), het

adduct van 1 molecuul trimethylolpropan en 3 moleculen

20 toluendiisocyaanat (verkrijgbaar onder het handelsmerk Desmodur L  
 van Bayer), het adduct van 1 molecuul trimethylolpropan en 3

moleculen isophorondiisocyaanat, verbindingen zoals

1,3,5-triisocyanatobenzeen en 2,4,6-triisocyanatotolueen, en het

adduct van 1 molecuul pentaerythritol en 4 moleculen

25 toluendiisocyaanat. Bij voorkeur wordt een alifatisch of

cycloalifatisch di- of triisocyaanat met 8-36 koolstofatomen

toegepast of een isocyanuraat van de hiervoor genoemde

diisocyanaten.

30 Di- of polyisocyanaten met een hoger molecuulgewicht kunnen worden  
 verkregen door reactie van een lager moleculair polyisocyaanat met  
 een hydroxy- of aminofunctionele verbinding. Geschikte  
 aminofunctionele verbindingen zijn onder meer alifatische of

1002008

cycloalifatische aminen met ten minste 1, bij voorkeur 2 tot 4, primaire aminogroepen. Voorbeelden van geschikte aminoverbindingen zijn onder meer

5 ethyleendiamine, propyleendiamine, ethanolamine, propanolamine, butyleendiamine, pentamethyleendiamine, hexamethyleendiamine, decamethyleendiamine, 4,7-dioxadecaan-1,10-diamine, dodecamethyleendiamine, 4,9-dioxadodecaan, 1,12-diamine, 7-methyl-4,10-dioxatridecaan-1,13-diamine, 1,2-diaminocyclohexaan, 1,4-diaminocyclohexaan, 4,4'-diaminocyclohexylmethaan, isophorondiamine, bis-(3-methyl-4-aminocyclohexyl)methaan, 10 2,2-bis-(4-aminocyclohexyl)propaan, nitriltris(ethaanamine), polyetherpolyaminen, bijvoorbeeld die welke bekend zijn onder het handelsmerk Jeffamine® van Huntsman, bis-(3-aminopropyl)methylamine, 3-amino-1-(methylamino)propaan, 3-amino-1-(cyclohexylamino)propaan, N-(2-hydroxyethyl)ethyleendiamine en polyaminen met de formule 15  $H_2N-(R_2-NH)_n-R_1-NH_2$ , waarin de groep  $R_1$  en de  $n$  groepen  $R_2$ , onafhankelijk van elkaar gekozen, een alkyleengroep met 2-6 en bij voorkeur 2-4 koolstofatomen voorstellen en  $n$  een getal van 1-6 en bij voorkeur 1-3 is. Onder een alkyleengroep wordt hier tevens 20 verstaan een cycloalkyleengroep of een alkyleengroep met een ether-zuurstofatoom. Representatieve polyalkyleenpolyaminen zijn onder meer diethyleentriamine, dipropyleentriamine en dibutyleentriamine. Bij voorkeur is de aminoverbinding cycloalifatisch van aard en bezit 5-15 koolstofatomen, zoals isophorondiamine, 25 4,4'-dicyclohexylmethaandiamine en 3,3'-dimethyl-4,4'-dicyclohexylmethaandiamine.

Geschikte hydroxyfunctionele verbindingen zijn onder meer 30 alifatische of cycloalifatische polyolen met ten minste 1, bij voorkeur 2 tot 4, hydroxylgroepen. Voorbeelden van geschikte hydroxylverbindingen zijn onder meer ethyleenglycol, propyleenglycol, diethyleenglycol, tetramethyleendiol, neopentylglycol, hexamethyleendiol,

1002008

cyclohexaandiol, bis-(4-hydroxycyclohexyl)methaan, glycerol, trimethylolethaan, trimethylolpropan, tris(2-hydroxyethyl)isocyanuraat en pentaerythritol. Geschikte hydroxyfunctionele polyolen en andere geschikte hydroxylverbindingen zoals polyesterdi- en polyolen en polyetherdi- en polyolen zijn onder meer beschreven in Lackkunstharze door H. Wagner en H.F. Sarx, 5e druk, 1971 (Carl Hanser Verlag, München).

Geschikte hydroxyfunctionele polyesters hebben een hydroxylgetal tussen 5 en 200 mg KOH/g, een zuurgetal < 10 mg KOH/g en een gemiddelde functionaliteit van ten minste 2. De polyesters kunnen kristallijn zijn, alhoewel amorfe polyesters de voorkeur verdienen. Mengsels van amorfe en kristallijne polyesters komen eveneens in aanmerking. Zij kunnen langs de gebruikelijk weg worden verkregen door verestering of omestering, desgewenst in aanwezigheid van een katalysator zoals dibutyltinoxide of tetrabutyltitanaat, van polycarbonzuren zoals adipinezuur, sebazinezuur, ftaalzuur, isoftaalzuur, tereftaalzuur, pyromelliethzuur, trimelliethzuur, 3,6-dichloorftaalzuur, tetrachloorftaalzuur, of de anhydriden of estervormende equivalenten daarvan met alifatische diolen, zoals ethyleenglycol, propaan-1,2-diol, butaan-1,2-diol, butaan-1,4-diol, butaan-1,3-diol, 2,2-dimethylpropaandiol-1,3 (neopentylglycol), hexaan-2,5-diol, hexaan-1,6-diol, 1,4-dimethylolcyclohexaan, 2,2-[bis-(4-hydrocyclohexyl)]-propaan, diethyleenglycol, dipropyleenglycol, en 2,2-bis-[4-(2-hydroxyethoxy)]-fenylpropaan en kleinere hoeveelheden van polyolen, zoals glycerol, hexaantriol, sorbitol, pen-taerythritol, trimethylolpropan, en tris(2-hydroxyethyl)isocyanuraat. Verder kunnen nog vetzuren worden opgenomen afkomstig van lijnzaadolie en sojaolie.

Geschikte polyolpolyurethanen zijn afgeleid van een of meer van de hiervoor genoemde alifatische, cycloalifatische of aromatische di-, tri- of tetraisocyanaten die al dan niet alkenisch onverzadigd kunnen zijn en een of meer van de hiervoor genoemde

1002008

hydroxylverbindingen. Andere polyhydroxylverbindingen die in  
aanmerking komen om te worden omgezet met een polyisocyanaat tot een  
polyurethaan met vrije isocyanaatgroepen zijn afgeleid van  
polyhydroxyalkyl(meth)acrylaat zoals polyhydroxyethyl(meth)acrylaat  
5 en polyhydroxypropyl(meth)acrylaat. Geschikte methacrylaatpolyolen  
worden geleverd door Goldschmidt (Duitsland). In deze (meth)acrylaat  
polymeren kunnen verder nog comonomeren zijn opgenomen zoals  
styreen, etheen, propeen, allyl en acrylonitril.

Bij de bereiding van de polyolurethanen met isocyanaateindgroepen  
10 gaat men gewoonlijk als volgt te werk. De molequivalentverhouding  
van het aantal hydroxylgroepen tot isocyanaatgroepen wordt  
gewoonlijk gekozen tussen 0,1:1 en 2:1 bij een reactietemperatuur  
tussen 30 en 200°C, bij voorkeur tussen 60 en 150°C en een  
reactietijd tussen 5 minuten en 10 uur, bij voorkeur tussen 30  
15 minuten en 5 uur. De reactie wordt gewoonlijk uitgevoerd in  
aanwezigheid van een oplosmiddel, zoals xyleen, toluen,  
tetrahydrofuraan en butylacetaat.

Bij de bereiding van het verknopingsmiddel door omzetting van het  
hydroxycyclocarbonaat met het polyisocyanaat gaat men op analoge  
20 wijze te werk.

De hydroxylgroep van het hydroxycyclocarbonaat kan desgewenst ook  
door andere reactieve groepen worden vervangen, zoals halogeen  
(chloor, broom of jood), tosylaat of bepaalde sulfonaatesters.  
Vervanging van een bepaalde reactieve groep door een andere,  
25 bijvoorbeeld een chloride, opent de mogelijkheid om met een andere  
dan met een met een hydroxylgroep reactieve groep een reactie aan te  
gaan. Als voorbeeld moge genoemd worden de omzetting van een  
chloride functioneel cyclocarbonaat met een verbinding met  
fenolische hydroxylgroepen zoals bijvoorbeeld aanwezig in  
30 hydrochinon of bisfenol A.

De verknopingsmiddelen die in het kader van de uitvinding in  
poedercoatingsamenstellingen worden toegepast, kunnen ook door

**1002008**

omestering worden verkregen van een polyalkylester met een hydroxyfunctioneel cyclocarbonaat. Geschikte polyalkylesters kunnen worden verkregen door nucleofiele additie van carbanionen aan  $\alpha,\beta$ -onverzadigde carbonylverbindingen. Eveneens geschikt zijn alkylester getermineerde polyesters afgeleid van een der hiervoor  
5 genoemde polycarbonsuren, polyolen en/of estervormende equivalenten daarvan. Als verder voorbeeld kan genoemd worden de omzetting van diethylfumaraat en diethylmalonaat in de tetraethylester van 1,1,2,3-propaantetracarbonsuur. Omestering met een  
10 hydroxyfunctioneel cyclocarbonaat resulteert vervolgens in een cyclocarbonaatfunctioneel verknopingsmiddel.

Een cyclocarbonaatfunctioneel verknopingsmiddel kan eveneens worden verkregen door omestering van een hydroxyfunctioneel cyclocarbonaat met aminoformaldehyde groepen bevattende verbindingen zoals een  
15 ureum- of melaminehars.

Een groot aantal polymeren met in aanwezigheid van epoxy ester- en/of ethervormende groepen komt in aanmerking voor toepassing in de thermohardende poedercoatingsamenstellingen volgens de uitvinding. Geschikte polymeren kunnen onder meer carboxyl-, epoxy-, oxetaan-, hydroxyl-, carbonzuuranhydride-, fosforzure-, fosforigzure-, en/of thiolgroepen bevatten. Daarbij gaat de voorkeur uit naar polymeren met vrije hydroxyl-, carbonzuuranhydride- of carboxylgroepen. Het  
20 polymeer kan daarbij een polyester, een poly(meth)acrylaat, een polyether, een polyurethaan, een polycarbonaat, een trifluorethyleencopolymeer, een polybutadieen, een polystyreen, of een styreen-maleïnezuuranhydride copolymeer zijn. Daarbij gaat de voorkeur uit naar polyesters en polyacrylaten.

30 Het molecuulgewicht naar het getalgemiddelde ( $M_n$ ) ligt gewoonlijk tussen 800 en 10 000, en bij voorkeur tussen 1500 en 7000. Bij een dergelijk molecuulgewicht ligt het vloeitraject gewoonlijk tussen

1002008

100 en 200°C. De glasovergangstemperatuur wordt gewoonlijk gekozen tussen 20 en 120°C, doch bedraagt gewoonlijk meer dan 30°C en bij voorkeur meer dan 60°C.

5 Geschikte carboxylfunctionele polyesters hebben een zuurgetal tussen 5 en 70 mg KOH/g, een glasovergangstemperatuur tussen 30 en 90°C en een hydroxylgetal tussen 0 en 10 mg KOH/g. De carboxylfunctionele polyesters kunnen op de gebruikelijke wijze worden verkregen door omzetting van een in hoofdzaak aromatisch polycarbonzuur of  
10 estervormend equivalent daarvan met een alifatisch of cycloalifatisch diol of estervormend equivalent daarvan. Voorbeelden van geschikte aromatische polycarbonzuren zijn ftaalzuur, isoftaalzuur, tereftaalzuur, pyromellietzuur, trimellietzuur, 3,6-dichloorftaalzuur en tetrachloorftaalzuur. Daarbij gaat de voorkeur uit naar een polyester waarvan de zuurcomponent voor 50 en  
15 bij voorkeur 70 mol% wordt gevormd door isoftaalzuur en/of tereftaalzuur. Daarnaast kunnen nog andere polycarbonzuren aanwezig zijn zoals tetrahydroftaalzuur, hexahydroftaalzuur, malonzuur, hexahydroendomethyleentetrahydroftaalzuur, azelaïnezuur, sebacinezuur, decaandicarbonzuur, dimeer vetzuur, adipinezuur, barnsteen-  
20 zuur en maleïnezuur in een hoeveelheid van ten hoogste 30 en bij voorkeur 20 mol% van het totaal aan carbonzuur. Ook kunnen hydroxycarbonzuren en/of lactonen in de polyesters zijn opgenomen. Als voorbeeld kunnen genoemd worden 12-hydroxystearinezuur,  $\epsilon$ -caprolacton en de hydroxypivalinezure ester van neopentylglycol.  
25 Daarnaast kunnen nog geringe hoeveelheden van een monocarbonzuur aanwezig zijn, zoals benzoëzuur, tert. butylbenzoëzuur, hexahydrobenzoëzuur en verzadigde alifatische monocarbonzuren. De diolcomponent bestaat in hoofdzaak uit alifatische diolen zoals  
30 ethyleenglycol, propaan-1,2-diol, propaan-1,3-diol, butaan-1,2-diol, butaan-1,4-diol, butaan-1,3-diol, 2,2-dimethylpropaandiol-1,3 (neopentylglycol), hexaan-2,5-diol, hexaan-1,6-diol, diethyleenglycol, 2,2-[bis(4-hydrocyclohexyl)]propaan,

1002008

1,4-dimethylolcyclohexaan, dipropyleenglycol, en  
2,2-bis[4-(2-hydroxyethoxy)]fenylpropaan en desgewenst geringe  
hoeveelheden polyolen met een functionaliteit > 2, zoals glycerol,  
hexaantriol, pentaerythritol, sorbitol, trimethylolpropaan, en  
5 tris(2-hydroxyethyl)isocyanuraat. In plaats van polyolen kan ook  
gebruik worden gemaakt van epoxyverbindingen. De alcoholcomponent  
bevat bij voorkeur ten minste 50 mol% neopentylglycol.

Het is ook mogelijk om verbindingen met aminogroepen in de  
polyesters op te nemen. Als voorbeeld kunnen genoemd worden  
10 hexaan-1,6-diamine, butaan-1,4-diamine en  $\epsilon$ -caprolactam. De  
aminogroep bevattende verbinding kan ten minste een deel van de  
polyolen vervangen. De op deze wijze verkregen amidegroepen  
bevattende polyester bezit een verhoogde Tg en de deze polyester  
bevattende poedercoatingsamenstellingen bezitten verbeterde  
15 spuiteigenschappen.

Na de bereiding van de carboxylfunctionele polyester bij een  
temperatuur van omstreeks 240°C en afkoeling tot een temperatuur van  
circa 190-200°C kan een hardingskatalysator worden toegevoegd, al  
20 dan niet in de vorm van een "masterbatch", waarin desgewenst nog  
andere additieven kunnen zijn opgenomen. De katalysator kan ook  
worden toegevoegd tijdens het mengen van de polyester met het  
verknopingsmiddel in een extruder, tegelijkertijd met pigmenten en  
vulstoffen.

25 Met betrekking tot de polyacrylaten die als reactief polymeer in  
aanmerking komen voor toepassing in de onderhavige poedercoatings  
gaat de voorkeur in het bijzonder uit naar een polyacrylaat met een  
hydroxylgetal tussen 0 en 10 mg KOH/g, een zuurgetal tussen 5 en 70  
30 mg KOH/g en een Tg tussen 30 en 90°C.

De katalysatoren die in het kader van de uitvinding in aanmerking  
komen voor de ringopening van de uit de cyclocarbonaatgroepen

**1002008**

gevormde epoxygroepen zijn dezelfde die gebruikt worden voor het uitharden van epoxyfunctionele harsen met zuur, epoxy-epoxy, en epoxy met anhydride. Zij bevatten gewoonlijk tertiaire aminogroepen, basische nucleofiele groepen en quaternaire ammoniumzouten.

5 Voorbeelden van geschikte klassen van katalysatoren zijn N-dialkylamine pyridines, tertiaire amines, imidazool derivaten, guanidines en cyclische aminoverbindingen. De katalysatoren kunnen desgewenst geblokkeerd worden. Specifieke voorbeelden van geschikte katalysatoren zijn N-dimethylaminopyridine, benzotriazool, 10 triethylamine, trifenylamine, 4,5-difenylimidazool, 1-ethylimidazool, 2-methylimidazool, 4-methylimidazool, tetramethylguanidine, 1,5-diazabicyclo[4,3,0]non-5-<sup>een</sup> en 1,5,7-triazabicyclo[4,4,0]dec-5-<sup>een</sup>.

15 Als quaternaire ammoniumzouten komen dezelfde verbindingen in aanmerking die ook gebruikt worden als ringopener voor de cyclocarbonaatgroep.

20 Voor de omzetting van de uit de cyclocarbonaatgroepen gevormde epoxygroepen met een carbonzuuranhydride kan gebruik worden gemaakt van een stikstofbevattende katalysator van het type als hiervoor is aangegeven. Voor de reactie van de uit de cyclocarbonaatgroepen gevormde epoxygroepen met verbindingen met een hydroxylfunctionaliteit kan gebruik worden gemaakt van een sterk Lewiszuur. Daarnaast kan nog gebruik worden gemaakt van een extra 25 uitharder, zoals een carbonzuuranhydride. Voor de reactie van een uit een cyclocarbonaatgroep gevormde epoxygroep met een andere uit een cyclocarbonaatgroep gevormde epoxygroep kan gebruik worden gemaakt van een sterk Lewiszuur, waarbij een extra uitharder veelal tot betere resultaten leidt. Uitharders die naast de 30 cyclocarbonaatgroepen bevattende uitharders kunnen worden toegepast, behoren tot de groep van polyanhydriden, hydraziden en/of polyfenolen. De hoeveelheid katalysator is gewoonlijk gelegen tussen

1002008



0,01 en 10 gew.%, bij voorkeur tussen 0,1 en 5 gew.% berekend op de hoeveelheid bindmiddel.

5 Het spreekt vanzelf dat in de onderhavige poedercoatingsamenstellingen de gebruikelijke pigmenten, vulstoffen, vloeihulpmiddelen en stabilisatoren kunnen zijn opgenomen. Geschikte pigmenten zijn bijvoorbeeld anorganische pigmenten zoals titaniumdioxide, zinksulfide, ijzeroxide en chromoxide, alsmede organische pigmenten zoals azoverbindingen. Geschikte vulstoffen  
10 omvatten onder meer metaaloxiden, silicaten, carbonaten en sulfaten.

Verder kunnen in de poedercoatingsamenstellingen nog stabilisatoren zoals primaire en secundaire antioxidanten en UV-stabilisatoren zijn opgenomen, zoals chinonen, sterisch gehinderde fenolen, fosfonieten, fosfieten, thioethers en HALS-verbindingen. Ter verkrijging van  
15 poedercoatings met een goede stabiliteit tijdens het uitharden worden primaire antioxidanten toegevoegd in een hoeveelheid overeenkomend met 0,1 tot 2 gew.% van de bindmiddelsamenstelling. Voorbeelden van ontgassingsmiddelen die kunnen worden toegepast zijn  
20 benzoïne en cyclohexaandimethanol bisbenzoesaat. Voorbeelden van de vloeibevorderende middelen zijn onder meer polyalkylacrylaten, fluorkoolstofverbindingen en siliconenolie. Andere additieven omvatten die welke gebruikt worden om de spuitcondities te optimaliseren zoals sterisch gehinderde tertiaire amines. Het  
25 carboxylfunctionele bindmiddel kan in een extruder worden gemengd met het cyclocarbonaatgroepen bevattende verknopingsmiddel, de pigmenten en andere additieven bij een temperatuur tussen 90 en 130°C en na het electrostatisch spuiten uitgehard bij een  
30 temperatuur tussen 140 en 250°C onder invloed van de gebruikelijke katalysator. Gedurende het hardingsproces smelt het poeder en vloeit vervolgens uit over het te bekleden substraat onder vorming van een gelijkmatige, aaneengesloten film.

**1002008**

De poedercoatingsamenstellingen volgens de uitvinding kunnen zowel in droge toestand als vanuit een waterige suspensie op een groot aantal substraten worden aangebracht, zoals kunststoffen, hout, metaal en glas. De uitvinding zal nu worden toegelicht aan de hand van de volgende voorbeelden. Het spreekt vanzelf dat dit uitvoeringsvoorbeelden zijn, waartoe de uitvinding niet is beperkt.

### Voorbeeld I

#### 10 Bereiding van tris-(2-oxo-1,3-dioxolanyl-4-methyl)isocyanuraat (TGIC-carbonaat)

In een autoclaaf van 3 liter, voorzien van roerder, gas in- en uitlaat, verwarmingsmantel en thermokoppel werd 500 g triglycidylisocyanuraat (TGIC) (Araldit PT810, ex Ciba Geigy), 1500 g N,N-dimethylformamide (DMF) en 5 g tetrabutylammoniumjodide voorgelegd. Het mengsel werd gedurende 2 uur al roerend verhit tot 50°C, waarbij zich een homogeen reactiemengsel vormde. De autoclaaf werd vervolgens gespoeld met koolstofdioxide, waarna het mengsel werd opgewarmd tot 120°C en de CO<sub>2</sub> druk werd verhoogd naar 10 bar. De autoclaaf werd gedurende 6 uur onder deze condities gehouden totdat geen CO<sub>2</sub> meer werd opgenomen. Na afkoeling tot kamertemperatuur en aflaten van de druk werd het homogene vloeibare reactiemengsel overgebracht in een rondbodemkolf, waarna 3/4 van het DMF onder verminderde druk werd verwijderd. De resterende vloeistof werd geprecipiteerd door uitgieten in een 3 liter sterk geroerde waterige oplossing. Na filtratie werd de licht gele vloeistof gewassen met heet water en vervolgens gedroogd in vacuo. Het aldus verkregen witte poeder (TGIC-carbonaat) bezat de volgende eigenschappen:

30 Epoxide getal 1,5 mg KOH/g  
 Smelttraject 229-239 °C  
 Infraroodanalyse cyclocarbonaat-sigitaal bij 1810 1/cm.

**1002008**

Voorbeeld IIBereiding van een poedercoatingsamenstelling op basis van een carboxylfunctionele polyester en het verknopingsmiddel van voorbeeldI

5

In een extruder werd 498 g van een polyester met carboxyleindgroepen (Uralac P2220 ex DSM Resins) met een zuurgetal van 52 mg KOH/g, 102 g van het verknopingsmiddel van voorbeeld I en 30 g ethyltrisfenylfosfoniumbromide bij 110°C gemengd met 7 g vloeimiddel (Resiflow PV 88 ex Worlée) en 5 g benzoïne. Na afkoeling werd het extrudaat verkleind tot een poeder en gezeefd over een zeef met een maaswijdte van 80 µm. De Tg van het poeder bedroeg 55°C. Het poeder werd gedurende 10 minuten bij 200°C uitgehard, waarbij een

10  
15Voorbeeld IIIBereiding van een verknopingsmiddel op basis van glycerolcarbonaat en een isocyaan bevattende verbinding

20

Een mengsel bestaande uit 366 g (1,5 molequivalent) van het trimeer van isophorondiisocyaan (Vestanat® IPDI-T1890/100%, ex Hüls), 225 g butylacetaat en 0,75 g dibutyltindilauraat werd verhit tot 70°C. Vervolgens werd 177,2 g (1,5 molequivalent) glycerolcarbonaat (ex Huntsman) gedurende 1 uur druppelsgewijs aan het reactiemengsel toegevoegd. De temperatuur werd hierna nog gedurende 1 uur op 70°C gehouden. Na 1 uur kon via infraroodspectroscopie geen isocyaan meer worden aangetoond. Het organisch oplosmiddel werd onder verminderde druk door destillatie verwijderd. Het produkt was een

25  
30

1002008

Voorbeeld IVBereiding van een carboxylfunctionele polyester

5 In een reactieketel van 2 liter die voorzien was van roerder, thermometer en destillatie-eenheid werden 800 g (9,6 molequivalent) tereftaalzuur, 534 g (10,2 molequivalent) neopentylglycol, 16 g (0,36 molequivalent) trimethylolpropan en 1,5 g dibutyltinoxide  
 10 voorgelegd. Onder roeren en doorleiden van stikstof werd de temperatuur langzaam verhoogd naar 240°C waarbij water werd afgevoerd. Er werd zolang met de reactie doorgedaan tot het zuurgetal van de polyester < 10 mg KOH/g bedroeg. Vervolgens werd in  
 15 een tweede stap 150 g (1,8 molequivalent) isoftaalzuur toegevoegd, waarna de verestering doorging tot een polymeer was verkregen met een zuurgetal van 40 mg KOH/g.

Het aldus verkregen hars bezat de volgende eigenschappen:

zuurgetal	39,5 mg KOH/g
functionaliteit	2,25
Tg	69°C

20

Voorbeeld V

25 Bereiding van een poedercoatingsamenstelling gebaseerd op een carboxylfunctionele polyester van voorbeeld IV en een verknopingsmiddel volgens voorbeeld III

In een extruder werd 480 g van de polyester met carboxyleindgroepen van voorbeeld IV, 120 g van het verknopingsmiddel van voorbeeld III en 24 g ethyltrisfenylfosfoniumbromide gemengd bij een temperatuur van 110°C met 7 g polyacrylaat als vloeimiddel (Resiflow PV 88 ex Worlée) en 5 g benzoïne. Na afkoeling werd het extrudaat verkleind  
 30 tot een poeder en gezeefd over een zeef met een maaswijdte van 80 µm. De Tg van het poeder bedroeg 60°C. Het poeder werd gedurende 10

1002008

minuten bij 200°C uitgehard, waarbij een gelijkmatige 55 µm dikke coatinglaag werd verkregen. De slagvastheid van deze coatinglaag bedroeg meer dan 80 kg.cm.

5 Voorbeeld VI

Mutageniteitstest

10 In onderstaand voorbeeld wordt de mutageniteit van een op cyclocarbonaat gebaseerd verknopingsmiddel vergeleken met die van TGIC. Bij de vergelijking werd gebruik gemaakt van de navolgende richtlijnen:

- 15 - Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD), directive 471: "Genetic Toxicology: Salmonella typhimurium Reverse Mutation Assay", (adopted May 26, 1983),
- 20 - European Economic Community (EEC), Directive 92/69/EEC. Annex V of the EEC Directive 67/548/EEC, Part B: Methods for the Determination of Toxicity; B.14: "Other Effects-Mutagenicity: Salmonella typhimurium-Reverse Mutation Assay". EEC Publication no. L383 (adopted December 1992).

25 De overeenkomstig bovenstaande richtlijnen uitgevoerde studies met behulp van een bepaald type Salmonella lieten duidelijk zien dat het verknopingsmiddel van voorbeeld I in tegenstelling tot TGIC geen mutagene eigenschappen bezit.

30

1002008

## Conclusies

- 5 1. Thermohardende poedercoatingsamenstelling omvattend een mengsel van met elkaar reactieve deeltjes en een katalysator, met het kenmerk, dat een deel van de reactieve deeltjes een polymeer met met epoxy ester- en/of ethervormende groepen omvat en een ander deel een 2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl-, hierna cyclocarbonaat-, en eventueel epoxygroepen bevattend verknopingsmiddel met een functionaliteit groter dan 1.
- 10 2. Poedercoatingsamenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de als ringopener voor de cyclocarbonaatgroep gebruikte katalysator aanwezig is in een hoeveelheid van 0,1 tot 5 gew. delen op 100 gew. delen van het mengsel van met elkaar reactieve deeltjes.
- 15 3. Poedercoatingsamenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de aanwezige hoeveelheid epoxy zuurstof in het verknopingsmiddel na deblokkering van CO<sub>2</sub> ten minste 0,4 gew.% bedraagt.
- 20 4. Poedercoatingsamenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het cyclocarbonaatgroepen bevattend verknopingsmiddel is verkregen door omzetting van een overeenkomstig polyepoxide met kooldioxide.
- 25 5. Poedercoatingsamenstelling volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat het cyclocarbonaatgroepen bevattend verknopingsmiddel tris-(2-oxo-1,3-dioxolanyl-4-methyl)isocyanuraat is, dat is verkregen door omzetting van triglycidylisocyanuraat met kooldioxide.
- 30

1002008

- 5 6. Poedercoatingsamenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het cyclocarbonaatgroepen bevattend verknopingsmiddel is verkregen door omzetting van een functionele groep bevattend cyclocarbonaat met een verbinding met ten minste twee ten opzichte van die functionele groep reactieve groepen.
- 10 7. Poedercoatingsamenstelling volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat het cyclocarbonaatgroepen bevattend verknopingsmiddel is verkregen door omzetting van een HO-groep bevattend cyclocarbonaat met een polyisocyaanaat.
- 15 8. Poedercoatingsamenstelling volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat het polyisocyaanaat het reactieproduct is van een hydroxyfunctionele verbinding met een laagmoleculair polyisocyaanaat.
- 20 9. Poedercoatingsamenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het polymeer met met epoxy ester- en/of ethervormende groepen groepen omvat behorende tot de groep van carboxyl, anhydride en/of hydroxyl.
- 25 10. Poedercoatingsamenstelling volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat het polymeer met met epoxy ester- en/of ethervormende groepen is gekozen uit de groep van hydroxyl, carboxyl en/of carbonzuuranhydride bevattende polyesters, polyacrylaten en/of polyurethanen.
- 30 11. Poedercoatingsamenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de glasovergangstemperatuur  $T_g$  van het polymeer met met epoxy ester- en/of ethervormende groepen is gelegen tussen 20 en 120°C.

**1002008**

12. Poedercoatingsamenstelling volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat het polymeer een polyester is met een zuurgetal tussen 5 en 70 mg KOH/g, een hydroxylgetal tussen 0 en 10 mg KOH/g en een Tg tussen 30 en 90°C.
- 5 13. Poedercoatingsamenstelling volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat het polymeer een polyacrylaat is met een hydroxylgetal tussen 0 en 10 mg KOH/g, een zuurgetal tussen 5 en 70 mg KOH/g en een Tg tussen 30 en 90°C.
- 10 14. Poedercoatingsamenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het molecuulgewicht (Mn) van het polymeer met met epoxy ester-en/of ethervormende groepen is gelegen tussen 800 en 10 000.
- 15 15. Poedercoatingsamenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het molecuulgewicht (Mn) van het polymeer met met epoxy ester-en/of ethervormende groepen is gelegen tussen 1500 en 7000.
- 20 16. Poedercoatingsamenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het molecuulgewicht (Mn) van het cyclocarbonaatgroepen bevattend verknopingsmiddel is gelegen tussen 200 en 7000.

**1002008**



SAMENTEVINGSFORMULIER  
**RAPPORT BETREFFENDE  
 NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE**

IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE	Kenmerk van de aanvrager of van de gemachtigde  ACO 2503 PDNL
Nederlandse aanvrage nr.  1002008	Indieningsdatum  2 januari 1996
	Ingeroepen voorrangsdatum
Aanvrager (Naam)  AKZO NOBEL N.V.	
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type  --	Door de Instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr.  SN 26831 NL
<b>I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP</b> (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)	
Volgens de internationale classificatie (IPC)  Int.Cl.6: C 09 D 5/03, C 08 K 5/15	
<b>II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK</b>	
Onderzochte minimum documentatie	
Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen
Int.Cl.6:	C 09 D, C 08 K
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen	
III. <input type="checkbox"/> GEEN ONDERZOEK MOGELIJK VOOR BEPAALDE CONCLUSIES (opmerkingen op aanvullingsblad)	
IV. <input checked="" type="checkbox"/> GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING (opmerkingen op aanvullingsblad)	

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN  
INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1002008

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP  
IPC 6 C09D5/03 C08K5/15

Volgens de Internationale Classificatie van octrooien (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.

B. ONDERZOCHETE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)  
IPC 6 C09D C08K

Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

Tijdens het internationaal nieuwheidsonderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)

C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
-------------	---	-------------------------------

X	JP,A,04 161 465 (DAINIPPON INK & CHEM INC) 4 Juni 1992 zie conclusies -----	1-3,9-15
---	--	----------

Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C.

Leden van dezelfde octroofamilie zijn vermeld in een bijlage

\* Speciale categorieën van aangehaalde documenten

- "A" document dat de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang
- "E" eerder document, maar gepubliceerd op de datum van indiening of daarna
- "L" document dat het beroep op een recht van voorrang aan twijfel onderhevig maakt of dat aangehaald wordt om de publikatiedatum van een andere aanhaling vast te stellen of om een andere reden zoals aangegeven
- "O" document dat betrekking heeft op een mondelinge uiteenzetting, een gebruik, een tentoonstelling of een ander middel
- "P" document gepubliceerd voor de datum van indiening maar na de ingeroepen datum van voorrang

- "T" later document, gepubliceerd na de datum van indiening of datum van voorrang en niet in strijd met de aanvraag, maar aangehaald ter verduidelijking van het principe of de theorie die aan de uitvinding ten grondslag ligt
- "X" document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet als nieuw worden beschouwd of kan niet worden beschouwd op inventiviteit te berusten
- "Y" document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet worden beschouwd als inventief wanneer het document beschouwd wordt in combinatie met één of meerdere soortgelijke documenten, en deze combinatie voor een deskundige voor de hand ligt
- "&" document dat deel uitmaakt van dezelfde octroofamilie

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid

25 September 1996

Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type

Naam en adres van de instantie

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

De bevoegde ambtenaar

Schueler, D

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN  
INTERNATIONAAL TYPE  
Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek  
NL 1002008

In het rapport genoemd octrooigefchrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) gefchrift(en)	Datum van publicatie
JP-A-04161465	04-06-92	GEEN	

S A M E N W E R K I N G S V E R D R A G ( P C T )

Afzender : INSTANTIE VOOR  
INTERNATIONAAL  
ONDERZOEK (ISA)

Aan de

OCTROOIRAAD  
Patentlaan 2  
Rijswijk ZH

VERZOEK TOT BETALING VAN AANVULLENDE TAKSEN  
conform  
PCT artikel 17(3) (a) en regel 40.1

VERZENDDATUM van de  
Instantie voor Inter-  
nationaal Onderzoek  
Kenmerk van de aanvrager of de  
gemachtigde ACO 2503 PDNL

IDENTIFIKATIE VAN DE NEDERLANDSE AANVRAGE

Nederlandse aanvrage nr.

1002008

Indieningsdatum

2 januari 1996

Aanvrager (Naam)

AKZO NOBEL N.V.

VERZOEK

Deze Instantie voor Internationaal Onderzoek is van mening dat bovengenoemde Nederlandse aanvrage niet voldoet aan het vereiste van eenheid van uitvinding. De redenen, waarom dit geacht wordt het geval te zijn, worden met vermelding van de conclusies, die betrekking hebben op elke afzonderlijke uitvinding, hieronder genoemd:

1. Conclusies 1-3,9-15 (gedeeltelijk), 4-8 (geheel)
2. Conclusies 1-3,9-15 (gedeeltelijk)

voor motivatie zie bijlage

De Instantie voor Internationaal Onderzoek is voornemens een rapport betreffende het nieuwheidsonderzoek van Internationaal type op te stellen over de delen van de aanvrage, die betrekking hebben op de in de conclusies eerstgenoemde uitvinding, d.w.z. de uitvinding, waarop de conclusies nr. 1-3,9-15\*}4-8. betrekking hebben. Het rapport zal alleen dan mede betrekking hebben op andere delen van de aanvrage wanneer binnen de hieronder gestelde termijn een verzoek om aanvullende onderzoeken wordt ingediend en de daarvoor verschuldigde taksen worden betaald.

\*) gedeeltelijk

Op conclusies nr. .... is PCT Artikel 17(2) (b), juncto Artikel 17(2) (a) van toepassing. Een onderzoek is niet uitvoerbaar en daarom zijn deze conclusies niet betrokken bij het onderzoek.

DE OCTROOIRAAD WORDT HIERBIJ GELEGENHEID GEGEVEN BINNEN 45 DAGEN, TE REKENEN VANAF DE HIERBOVEN VERMELDE VERZENDDATUM EEN- OF, INDIEN VAN TOEPASSING, MEER VERZOEKEN OM VERDERE ONDERZOEKEN IN TE DIENEN.

DE INSTANTIE VOOR INTERNATIONAAL ONDERZOEK

Europees Octrooibureau  
Patentlaan 2, Rijswijk ZH

De bevoegde ambtenaar

*Simon F. Brightwell*  
S. Brightwell



SN 26831 NL 1002008

**NIET-EENHEID**

Het algemene uitvindingsconcept kan men terugvinden in conclusie 1, waarbij polymere samenstellingen met vrije zuurgroepen als bindmiddelen voor poederbekledingen worden toegepast in combinatie met verhardingsmiddelen op basis van cyclische carbonaten.

JP octrooiaanvraag nr. 4-161465 beschrijft bovengenoemd concept. Daarom is er sprake van niet-eenheid.

Deze aanvraag moet dus in twee afzonderlijke aanvragen worden gesplitst, nl.:

- 1) Poederbekledingen die het uithardingsmiddel volgens conclusies 4 t/m 8 bevatten [concl. 1 t/m 3 en 9 t/m 15 gedeeltelijk en 4 t/m 8 in het geheel].
- 2) Poederbekledingen die een uithardingsmiddel op basis van een vinyl-hars bevatten [concl. 1 t/m 3 en 9 t/m 15].